



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 39 156 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 39 156.0  
㉑ Anmeldetag: 4. 11. 94  
㉒ Offenlegungstag: 9. 5. 96

⑥ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 12/30**  
C 08 G 12/42  
C 08 L 61/26  
C 08 J 5/24  
C 08 J 5/04  
D 06 N 3/12  
// (C08L 61/28,  
61:26)C08L 61:32,  
C08G 12/32,B01F  
17/00

DE 44 39 156 A 1

㉑ Anmelder:  
Cassella AG, 60386 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:  
Ott, Jürgen, Dr., 61118 Bad Vilbel, DE; Schön,  
Manfred, Dr., 63110 Rodgau, DE; Adam, Wilhelm,  
Dr., 63263 Neu-Isenburg, DE; Scholl, Frank, 63543  
Neuberg, DE; Wolf, Alfons, 63500 Seligenstadt, DE

㉓ Tränkhärze für Folien und Kanten

㉔ Die vorliegende Erfindung betrifft Melamin-Formaldehyd-  
Harze, die ein Guanamin enthalten, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von  
Melaminharzfolien und -kanten.

DE 44 39 156 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Melamin-Formaldehyd-Tränkhharze, die ein Guanamin enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

5 Nach herkömmlicher Arbeitsweise werden Folien und Kantenmaterialien für die Beschichtung von Holzwerkstoffen auf Basis von Papier, Vliesen oder Geweben hergestellt durch Imprägnieren mit Harnstoffharzen in wäßrigen Lösungen und Trocknung der Imprägnate gegebenenfalls unter Zugabe von Kunststoffdispersionen zur Elastifizierung.

10 Aufgrund der hohen Zellstoffquellung in wäßrigen Systemen sind diese Folien und Kanten spröde mit hoher Wasseraufnahme und zeigen in lackiertem Zustand eine optisch wenig ansprechende Oberfläche.

Aus DE-A 23 09 334 ist bekannt, veretherte Methylolmelamine aus (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkoholischen Tränklösungen einzusetzen. Man erhält durch die Unterdrückung der Zellstoffquellung optisch günstigere Oberflächen mit verbesserten Flexibilität, die jedoch den Anforderungen der Softformingverarbeitung nicht gerecht werden. Das Verfahren erfordert zudem bei Einsatz von (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkoholen weitere Maßnahmen zur Abgasaufbereitung.

15 Nach EP-B 0 268 809 und EP 0 342 386 sind u. a. Verfahren bekannt, die bei Imprägnierung von Papier, Vliesen oder Geweben zur Herstellung von Folien und Kantenmaterialien bei Verarbeitung von veretherten Melaminharzen auf den Einsatz von niederen Alkoholen als Lösemittel oder Wasser verzichten.

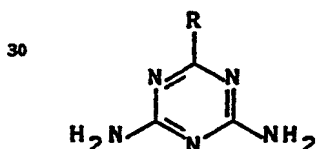
Die für die Imprägnierung erforderlichen Penetrationseigenschaften der Harze werden durch die Zugabe bzw. den Einbau beispielsweise mehrwertiger hydrophiler Alkohole erreicht.

20 Produkten solcher Art haftet aufgrund ihrer hydrophilen Modifizierung, insbesondere bei der Softformingverarbeitung, immer noch eine hohe Wasseraufnahme am Substrat an.

Es wurde nun gefunden, daß dieser Nachteil durch Zugabe von Guanaminen, bei sonst gleichen vorteilhaften Eigenschaften aufgehoben werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit wäßrige Melamin-Formaldehyd-Harze, dadurch gekennzeichnet, daß 25 sie ein Guanamin enthalten.

Die Guanamine weisen insbesondere die allgemeine Formel I



35 auf, worin R Wasserstoff, (C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>)-Alkyl, (C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>)-Aryl oder (C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)-Alkyl bedeutet.

Bevorzugte Guanamine sind Benzoguanamin sowie (C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub>)-Alkylguanamine, insbesondere Caprinoguanamin.

40 Die erfindungsgemäßen Harze können das Guanamin in einkondensierter Form enthalten oder lediglich eine Mischung eines Melamin-Formaldehyd-Harzes mit einem Guanamin darstellen. Selbstverständlich sollen auch Harze umfaßt sein, die sowohl einkondensiertes, wie auch lediglich zugemischtes Guanamin enthalten.

In den erfindungsgemäßen Harzen beträgt das Molverhältnis Melamin : Guanamin : Formaldehyd insbesondere 1 : (0,001 bis 0,5) : (1,3 bis 6).

45 Die genannten Kondensate können gegebenenfalls mit Alkoholen mindestens teilweise verethert sein. Geeignete Alkohole sind insbesondere (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkohole, beispielsweise Methanol und Butanol.

Das Molverhältnis Melamin : Alkohol beträgt dabei bevorzugt 1 : (0,8 bis 6).

Die erfindungsgemäßen Harze weisen beispielsweise Festkörpergehalte von 60 bis 85, bevorzugt von 65 bis 80, besonders bevorzugt von 70 bis 78 Gew.% auf.

50 Die erfindungsgemäßen Harze können in an sich bekannter Weise beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß zum Beispiel Melamin und das Guanamin mit Formaldehyd umgesetzt werden, gegebenenfalls eine Veretherung mit einem (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkohol angeschlossen und das erhaltene Produkt auf den gewünschten Festkörpergehalt eingestellt wird.

Die Reaktion mit Formaldehyd kann jedoch auch direkt in Gegenwart der genannten Alkohole durchgeführt werden.

55 Das zur Harzherstellung verwendete Guanamin kann während oder vor der Kondensationsreaktion zugesetzt werden. Falls erwünscht, kann aber auch ein in bekannter Weise hergestelltes Vorkondensat verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Harze können zur Herstellung von Melaminharzfolien und -kanten verwendet werden. Dazu werden sie auf Papiere, Cellulosevliese oder Cellulosebahnen mit einem Gewicht von z. B. 40 bis 60 350 g/m<sup>2</sup> einseitig oder beidseitig aufgebracht und anschließend getrocknet.

Dieses Aufbringen und Trocknen wird in an sich bekannter Weise so durchgeführt, daß, bezogen auf das Endgewicht der imprägnierten Trägerbahn, 15 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.%, Festharz enthalten sind. Die an die Aufbringung anschließende Trocknung wird üblicherweise bei einer Temperatur von 110 bis 65 200°C, vorzugsweise 140 bis 180°C, auf bekannten Vorrichtungen, z. B. in Trockenkammern oder Trockenkanälen (Schwebetrocknern) durchgeführt. Der Restfeuchtegehalt der hergestellten Folien und Kanten liegt normalerweise bei 1 bis 5 Gew.% (als Gewichts Differenz nach 5 Minuten bei 160°C).

Die erfindungsgemäßen Harze können Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, insbesondere die üblichen Additive.

Solche Additive sind beispielsweise Netzmittel, wie Fettalkoholethoxylate oder Alkylphenoethoxylate, wäßrige Dispersionen von Polymerisation und Copolymerisaten von Acryl- und Methacrylsäureestern oder die Penetration verbessernde Stoffe, insbesondere mehrwertige Alkohole.

Ebenfalls können an sich bekannte saure Katalysatoren bei der erfindungsgemäßen Verwendung zum Einsatz kommen, um eine rasche Aushärtung des erfindungsgemäßen Harzes bei der anschließenden Trocknung zu erreichen. 5

Als geeignete saure Katalysatoren kommen beispielsweise Ammonium- und Aminsalze, besonders bevorzugt der p-Toluolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure selbst in Betracht.

Zur Erzielung einer besseren Flexibilität der hergestellten Imprägnate können den Harzlösungen z. B. auch Polyvinylacetat-Dispersionen, wasserlösliche Alkydharze oder Acrylatdispersionen zugesetzt werden. 10

Die erfindungsgemäßen Tränkharze werden auf das Trägermaterial aufgebracht, was beispielsweise durch Aufwalzen, Aufrackeln oder Aufsprühen oder über einen Imprägnierprozeß erfolgen kann.

Die erhaltenen beharzten Trägerbahnen sind sowohl zur Beschichtung von Flächen als auch insbesondere zur Beschichtung von Kanten geeignet und erfüllen bei ausgezeichneter Feuchtebeständigkeit auch die Anforderungen, die an Softkanten gestellt werden. Sie zeigen eine ausgezeichnete Elastizität und Flexibilität, gemessen durch den Biegetest beispielsweise mit einem Radius von 5 mm, bei gleichzeitigem guten Überspannverhalten und einer geringen Spaltungsneigung. 15

#### Beispiel 1

In einem 2 l-Mehrhalskolben, mit Rührer, Thermometer, pH-Meter und Rückflußkühler werden 392,1 g (5,11 Mol) wäßriger 39%iger Formaldehyd vorgelegt und auf 68°C erhitzt. 20

Nach Zugabe von 1,7 ml 2 N Natronlauge, 225 g (1,79 Mol) Melamin und 5 g (0,021 Mol) chemisch reinem Caprinoguanamin wird der Ansatz etwas länger als zur Lösung erforderlich bei 83°C gehalten.

Nach Abkühlen auf 55°C werden 1404 ml (34,66 Mol) Methanol und 2,0 ml 53%ige Salpetersäure hinzugegeben und bis zur klaren Lösung bei 59°C verethert. Der pH wird auf 9,8 eingestellt und die niedrig siedenden Lösemittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Festkörpergehalt (2 g, 1 h bei 120°C, Aluschale) wird anschließend mit Wasser auf 72,6% eingestellt. 25

Das Harz zeigt eine Auslaufzeit von 63 Sekunden (DIN-4 mm-Becher/23°C) und eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,2. Die Haltbarkeit beträgt mehr als 3 Monate. 30

#### Beispiel 2—4

Diese Beispiele entsprechen Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß 230 g (1,83 mol) Melamin mit 4 g (0,0168 mol) (Beispiel 2), mit 3 g (0,0126 mol) (Beispiel 3) oder 2,5 g (0,0105 mol) Caprinoguanamin (Beispiel 4) eingesetzt werden. 35

#### Beispiel 5

Beispiel 1 wird wiederholt unter Einsatz von Caprinoguanamin technischer Qualität. Die Auslaufzeit beträgt bei einem Festkörpergehalt von 72,5% (2 g, 1 h bei 120°C, Aluschale) 83 Sekunden (DIN-4 mm-Becher/23°C). Die Wasserverdünnbarkeit beträgt bei 20°C 1 : 0,8. 40

#### Beispiele 6 bis 9

In den Beispielen 6 bis 9 werden 230 g (1,83 mol) Melamin mit variierenden Mengen Caprinoguanamin analog Beispiel 5 verwendet, in Beispiel 6 : 4 g (0,0168 mol), in Beispiel 7 : 3 g (0,0126 mol), in Beispiel 8 : 2 g (0,0084 mol) und in Beispiel 9 : 1 g (0,0042 mol). 45

#### Beispiele 10 bis 11

Völlig analog zu Beispiel 5 wird ein Harz hergestellt, doch werden 355 g (4,63 mol) (Beispiel 10) bzw. 345 g (4,50 mol) (Beispiel 11) 39%iger Formaldehyd eingesetzt. 50

#### Beispiele 12 bis 13

Die Herstellung der Harze erfolgt gemäß Beispiel 10, doch werden 4 g (0,0168 mol) (Beispiel 12) bzw. 3 g (0,0126 mol) Caprinoguanamin (Beispiel 13) verwendet. 55

#### Beispiel 14

Im Vergleich zu Beispiel 5 erfolgt die Zugabe des Caprinoguanamins vor dem Aufheizen des Formaldehyds. Es wird eine Harzlösung mit einem Festkörpergehalt von 72,5% (2 g, 1 h bei 120°C, Aluschale) und einer Auslaufzeit von 58 Sekunden (DIN-4 mm-Becher/23°C) erhalten. 60

#### Beispiel 15

In einen 2 l-Mehrhalskolben mit Rührer, Thermometer, pH-Meter und Rückflußkühler werden 392,1 g (5,11 65

mol) wäßriger 39%iger Formaldehyd vorgelegt und auf 68°C geheizt. Nach Zugabe von 1,7 ml 2N Natronlauge, 200 g (1,59 mol) Melamin und 40 g (0,214 mol) Benzoguanamin wird etwas länger als bis zur Lösung der Feststoffe bei 83°C gehalten. Nach Abkühlen auf 55°C werden 1404 ml (34,66 mol) Methanol und 2,0 ml 53%ige Salpetersäure hinzugegeben und bis zur klaren Lösung bei 59°C verethert. Der pH wird auf 9,8 eingestellt und die niedrigsiedenden Lösemittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Festkörpergehalt wird anschließend mit Wasser auf 72,9% (2 g, 1 h bei 120°C, Aluschale) eingestellt. Das Harz zeigt eine Auslaufzeit von 53 Sekunden (DIN-4 mm-Becher/23°C) und eine Wasserverdünnbarkeit bei 20°C von größer 1 : 50. Die Isopropanolverdünnbarkeit bei 20°C beträgt 1 : 9.

#### Beispiele 16 bis 19

Diese Beispiele entsprechen Beispiel 15 mit dem Unterschied, daß bei der Herstellung unterschiedliche Mengen an Melamin und Benzoguanamin eingesetzt wurden. In Beispiel 16 wurden 230 g (1,83 mol) Melamin und 5 g (0,027 mol) Benzoguanamin, in Beispiel 17 : 220 g (1,75 mol) Melamin und 20 g (0,107 mol) Benzoguanamin, in Beispiel 18 : 180 g (1,43 mol) Melamin und 60 g (0,321 mol) Benzoguanamin und in Beispiel 19 : 180 g (1,43 mol) Melamin und 90 g (0,481 mol) Benzoguanamin verwendet.

#### Beispiel 20

Hier erfolgt die Zugabe des Benzoguanamins im Vergleich zu Beispiel 15 vor dem Aufheizen des Formaldehyds.

#### Beispiel 21

230 g (1,83 mol) Melamin, 60 g (0,321 mol) Benzoguanamin und 355 g (4,63 mol) 39%iger Formaldehyd werden völlig analog zu Beispiel 15 umgesetzt. Das farblose Harz besitzt einen Festkörpergehalt von 72,8% (2 g, 1 h bei 120°C, Aluschale) und eine Auslaufzeit von 105 Sekunden (DIN-4 mm-Becher/23°C).

#### Vergleichsbeispiel

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit 230 g (1,83 Mol) Melamin, ohne Guanamin-Dosierung.

#### Anwendungsbeispiele

Die jeweils erhaltenen Kondensate werden im Gewichtsverhältnis 75 : 25 mit PEG 400 75%ig in Wasser versetzt. Man erhält nach dieser Arbeitsweise niedrigviskose Tränkharze mit ausgezeichnetem Imprägnierverhalten auf Papier, Vliesen oder Geweben.

Die in den Beispielen 6 bis 9 und 15 bis 19 sowie im Vergleichsbeispiel hergestellten Tränkharze werden, jeweils auf Festharz berechnet, mit 2% p-Toluolsulfonsäure in Form einer 40%igen wäßrigen Lösung und 0,5% Hypersal XT 793 versetzt und die so erhaltene Tränkflotte im Rakelauftrag auf einen Kantenkarton von 200 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht aufgebracht. Anschließend wird das Imprägnat bei 160°C unter Umlufteinwirkung getrocknet.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Beispiel Nr.	Vis. Tränklotte DIN 4mm [s]	Penetration am Substrat 23°C [s]	Harzanteil des Imprägnates [%]	VC 5'/160°C [%]	Wasser [%]	Tropfenzeit [min]	Dornblegetest RT	Dornblegetest 2,5mm 160°C	Biegetest längs [Nmm]	Biegetest quer [Nmm]
6	25	19	34,2	2,0	15,7	>120	120	>180	18	14
7	27	15	33,4	2,1	16,2	>120	110	120	19	13
8	25	13	35,1	2,3	20,6	95-115	115	>180	22	16
9	24	12	34,9	2,7	22,4	73-82	115	>180	20	15
15	30	20	34,8	2,2	17,8	>120	80	120	13	10
16	33	17,5	35,2	3,1	29,8	-	80	>180	-	-
17	28	15	34,9	2,6	23,1	95-108	95	100	15	11
18	29	14	35,2	2,7	14,1	>120	110	100	16	10
19	29	19	35,0	2,5	17,5	>120	100	>180	16	11
Vergleichs- beispiel	38	24	33,4	1,8	25,8	39-60	ca. 90	ca. 140	ca. 16	ca. 12

## Patentansprüche

1. Wäßrige Melamin-Formaldehyd-Harze, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Guanamin enthalten.
2. Harze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Guanamine Benzoguanamin oder (C<sub>5</sub> - C<sub>17</sub>)-Alkylguanamine, insbesondere Caprinoguanamin, eingesetzt werden.
3. Harze gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Melamin : Guanamin Formaldehyd 1 : (0,001 bis 0,5) : (1,3 bis 6) beträgt.
4. Harze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens teilweise mit Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verethert sind.
5. Harze gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Melamin : Alkohol 1 : (0,8 bis

6) beträgt.

6. Harze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Festkörpergehalte von 60 bis 85 Gew.% aufweisen.

5 7. Verfahren zur Herstellung der Harze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin und Guanamin mit Formaldehyd umgesetzt werden, gegebenenfalls eine Veretherung mit einem (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkohol angeschlossen und das erhaltene Produkt auf den gewünschten Festkörpergehalt eingestellt wird.

8. Verwendung der Harze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Melaminharzfolien und -kanten.

10 9. Melaminharzfolien und -kanten, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Verwendung eines Harzes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65